

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

conv. US 6,410,785

24



⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑰ Offenlegungsschrift  
⑯ DE 199 02 562 A 1

⑯ Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 07 C 45/35**  
C 07 C 47/22

⑰ Aktenzeichen: 199 02 562.2  
⑰ Anmeldetag: 22. 1. 1999  
⑰ Offenlegungstag: 27. 7. 2000

⑯ Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑯ Erfinder:  
Zehner, Peter, Dr., 67071 Ludwigshafen, DE;  
Machhammer, Otto, Dr., 68163 Mannheim, DE;  
Arnold, Heiko, Dr., 68159 Mannheim, DE;  
Müller-Engel, Klaus, Dr., 76297 Stutensee, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑯ Verfahren zur Herstellung von Acrolein durch heterogen katalysierte Gasphasen-Partialoxidation von Propen  
⑯ Ein Verfahren zur Herstellung von Acrolein durch heterogen katalysierte Gasphasen-Partialoxidation, bei dem man ein Reaktionsgas ausgangsgemisch, das Propen und molekularen Sauerstoff in einem molaren Verhältnis  $C_3H_6 : O_2 > 1$  enthält, an hintereinandergeschalteten Reaktionszonen bei erhöhter Temperatur an im festen Aggregatzustand befindlichen Katalysatoren umsetzt, wobei dem Reaktionsgasgemisch im Verlauf der Partialoxidation weiter molekularer Sauerstoff zugesetzt wird.

DE 199 02 562 A 1

DE 199 02 562 A 1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Acrolein durch heterogen katalysierte Gasphasen-Partialoxidation von Propen mit molekularem Sauerstoff an im festen Aggregatzustand befindlichen Katalysatoren.

Acrolein ist ein bedeutendes Zwischenprodukt, beispielsweise für die Herstellung von Glutardialdehyd, Methionin, Folsäure und Acrylsäure.

Es ist allgemein bekannt, Acrolein durch heterogen katalysierte Gasphasenoxidation von Propen mit molekularem Sauerstoff an im festen Aggregatzustand befindlichen Katalysatoren herzustellen (vgl. z. B. DE-A 19 62 431, DE-A 29 43 707, DE-PS 12 05 502, EP-A 257 565, EP-A 253 409, DE-AS 22 51 364, EP-A 117 146, GB-PS 1 450 986 und EP-A 293 224). Bei den zu verwendenden Katalysatoren handelt es sich normalerweise um Oxidmasse, die üblicherweise eine hohe Selektivität der Acroleinbildung gewährleisten. Als ein Bestandteil des Nebenproduktpektrums geht mit der Acroleinbildung häufig eine gewisse Acrylsäurebildung einher. Die katalytisch aktive Oxidmasse kann neben Sauerstoff lediglich ein anderes Element oder auch mehr als ein anderes Element (Multielementoxidmassen) enthalten. Besonders häufig kommen als katalytisch aktive Oxidmassen solche zur Anwendung, die mehr als ein metallisches, insbesondere übergangsmetallisches, Element umfassen. In diesem Fall spricht man von Multimetallocidmassen. Üblicherweise sind die Multimetallocidmassen keine einfachen physikalischen Gemische von Oxiden der elementaren Konstituenten, sondern heterogene Gemische von komplexen Polyverbindungen dieser Elemente. In der Regel enthalten solche Multimetallocidmassen die Elemente Mo, Bi und Fe. In der Regel erfolgt die heterogen katalysierte Gasphasenoxidation von Propen zu Acrolein bei erhöhter Temperatur (normalerweise einige hundert °C, typischerweise 200 bis 450°C).

Da die heterogen katalysierte Gasphasenoxidation von Propen zu Acrolein stark exotherm verläuft, führt man sie in zweckmäßigerweise im Wirbelbett oder in Vielkontaktrohr-Festbettreaktoren durch, durch deren die Kontaktrohre umgebenden Raum ein Wärmeaustauschmittel geleitet wird. Letztere Verfahrensweise ist die bei vorzügte (vgl. z. B. DE-A 44 31 957 und DE-A 44 31 949). Der Arbeitsdruck (Absolutdruck) beträgt normalerweise 1 bis 10 bar. Die Zielumsetzung erfolgt während der Verweilzeit des Reaktionsgasgemisches in der Katalysatorbeschickung, durch die es geleitet wird.

Infolge des ausgeprägt exothermen Charakters der Partialoxidation des Propens werden die Oxidationsreaktoren üblicherweise mit einem Gemisch beschickt, das die Reaktanten molekularem Sauerstoff und Propylen mit einem sich unter den Bedingungen der gasphasenkatalytischen Partialoxidation im wesentlichen inert verhaltenden Gas verdünnt enthält. Hier werden darunter Verdünnungsgase verstanden, deren Bestandteile unter den Bedingungen der heterogen katalysierten Gasphasen-Partialoxidation, jeder Bestandteil für sich betrachtet, zu mehr als 95 mol.-%, vorzugsweise zu mehr als 98 mol.-%, unverändert erhalten bleiben. Üblicherweise vereinigt das inerte Verdünnungsgas den größten Volumenanteil der drei Bestandteile des Beschickungsgases auf sich. Eine Aufgabe des inerten Verdünnungsgases besteht darin, bei der Partialoxidation frei werdende Wärme aufzunehmen und abzuführen. Eine zweite Aufgabe des inerten Verdünnungsgases besteht darin, die Explosionsneigung des Reaktionsgemisches zu mindern. Gemäß DIN 51 649 befindet sich ein molekularem Sauerstoff und ein brennbares Gas wie Propylen enthaltendes Gasgemisch un-

ter vorgegebenen Randbedingungen (Druck, Temperatur) dann außerhalb des Explosionsbereichs, wenn sich eine durch eine örtliche Zündquelle (z. B. glühender Platindraht) eingeleitete Verbrennung (Entzündung, Explosion) nicht mehr von der Zündquelle her im Gasgemisch auszubreiten vermag.

Die klassischen Verfahren der heterogen katalysierten Gasphasenoxidation von Propen zu Acrolein empfehlen Wasserdampf und/oder Stickstoff als inertes Verdünnungsgas (vgl. z. B. US-A 4 147 885, DE-A 20 56 614, DE-A 52 00 9172, DE-A 22 02 734, DE-A 30 06 894 und DE-A 24 36 818). Vorteil einer Mitverwendung von Stickstoff als inertem Verdünnungsgas ist die Tatsache, daß dies die Möglichkeit eröffnet, Luft als Quelle für den bei der Partialoxidation des Propens erforderlichen molekularen Sauerstoff zu verwenden.

Die EP-A 293 224 empfiehlt, als inertes Verdünnungsgas ein aus Kohlendioxid, Wasserdampf und 1 bis 5 C-Atome aufweisenden gesättigten Kohlenwasserstoffen bestehendes Gasgemisch einzusetzen.

Die EP-A 253 409 lehrt, daß inerte Verdünnungsgase, die eine erhöhte molare spezifische Wärme aufweisen von Vorteil sind. Die DE-A 195 08 531 lehrt, daß inerte Verdünnungsgase, die neben einer erhöhten molaren spezifischen Wärme zusätzlich die Eigenschaft der Brennbarkeit aufweisen, besonders geeignete inerte Verdünnungsgase sind. In allen vorgenannten Fällen empfiehlt der Stand der Technik ferner, das Verhältnis von molekularem Sauerstoff zu Propen im Reaktionsgasausgangsgemisch für die katalytische Partialoxidation des Propens  $\geq 1$  zu wählen und die für die katalytische Partialoxidation des Propens insgesamt benötigte Menge an molekularem Sauerstoff im vollen Umfang dem Reaktionsgasausgangsgemisch zuzusetzen.

Nachteilig an der Verfahrensweise des Standes der Technik ist, daß es sich bei den zu verwendenden inerten Verdünnungsgasen ausnahmslos um Wertstoffe handelt, die aus Kostengründen normalerweise als Bestandteile des Produktgasgemisches vom Zielprodukt abgetrennt und durch Kreisführung (vgl. z. B. EP-A 253 409) einer Wiederverwendung als inertes Verdünnungsgas zugeführt werden (dies gilt auch im Fall einer alleinigen Verwendung von Stickstoff als inertem Verdünnungsgas, da der bei Verwendung von Luft als Sauerstoffquelle als Sauerstoffbegleiter eingebrachte Stickstoff in seiner Menge als alleiniges Verdünnungsgas für eine sichere Verfahrensführung nicht ausreichend wäre; d. h., es ist aus Sicherheitsgründen stets eine zusätzliche Stickstoffquelle (in der Regel Kreisgasstickstoff) erforderlich. Vorgenannte Kreisführung ist jedoch aufwendig (für den Fall daß das Produktgasgemisch der Partialoxidation von Propen zu Acrolein unmittelbar für eine nachfolgende Partialoxidation des darin enthaltenden Acroleins zu Acrylsäure weiterverwendet wird, erfolgt die Kreisgasabtrennung üblicherweise erst nach der Acrylsäurestufe mit Rückführung in die Acroleinstufe). Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Verfahren zur Herstellung von Acrolein durch heterogen katalysierte Gasphasen-Partialoxidation von Propen mit molekularem Sauerstoff an im festen Aggregatzustand befindlichen Katalysatoren zur Verfügung zu stellen, das die beschriebenen Nachteile der Verfahren des Standes der Technik entweder nur noch in geminderter Form oder überhaupt nicht mehr aufweist.

Dergemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von Acrolein durch heterogen katalysierte Gasphasen-Partialoxidation von Propen mit molekularem Sauerstoff an im festen Aggregatzustand befindlichen Katalysatoren gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man ein Reaktionsgasausgangsgemisch, das Propen und molekularen Sauerstoff in einem Verhältnis  $C_3H_6 : O_2 > 1$  enthält, bei erhöhter Tem-

peratur zunächst durch eine erste mit einer ersten im festen Aggregatzustand befindlichen Katalysatorbeschickung I ausgestattete Reaktionszone I leitet und dabei eine Teilmenge des im Reaktionsgasausgangsgemisch enthaltenen Propen zu Acrolein oxidiert und anschließend zur Vervollständigung der Partialoxidation des Propens zu Acrolein das aus der Reaktionszone I austretende Produktgasgemisch I bei erhöhter Temperatur durch wenigstens eine weitere eine feste Katalysatorbeschickung aufweisende Reaktionszone leitet und dabei in wenigstens einer der wenigsten einen weiteren Reaktionszonen das im Reaktionsgasgemisch vorliegende molare Verhältnis von molekularem Sauerstoff zu Propen durch Zudosieren von molekularem Sauerstoff und/oder von einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas erhöht, mit der Maßgabe, daß im aus der letzten Reaktionszone austretenden Produktgasgemisch, bezogen auf das der Reaktionszone I zugeführte Propen, wenigstens 90 mol.-% des Propens mit einer Selektivität der Acroleinbildung von ≥ 80 mol.-% umgesetzt sind.

Der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens gegenüber den Verfahren des Standes der Technik liegt darin begründet, daß das Reaktionsgasgemisch in jeder Reaktionszone, bezogen auf die enthaltene molare Menge an molearem Sauerstoffe, eine erhöhte molare Summe aus Propen und Acrolein enthält, die in gleicher Weise wie das inerte Verdünnungsgas die Explosionsneigung des Reaktionsgasgemisches mindert und bei der Partialoxidation frei werdende Wärme aufzunehmen und abzuführen vermag. Da sowohl Propen als auch Acrolein außerdem eine erhöhte molare spezifische Wärme und die Eigenschaft der Brennbarkeit aufweisen, ist ihre vorgenannte Wirkung ganz besonders ausgeprägt, was ohne Beeinträchtigung der Sicherheit eine signifikante Verringerung der zuzusetzenden Menge an inertem Verdünnungsgas ermöglicht. Andererseits wird das Propen beim Durchlaufen der Reaktionszonen weitgehend in Acrolein umgewandelt und als solches aus dem die letzte Reaktionszone verlassenden Produktgasgemisch als Zielprodukt abgetrennt und nicht als Kreisgas rückgeführt, weshalb der Vorteil der erfindungsgemäßen Verfahrensweise in erster Linie darin zu sehen ist, daß sich die im Kreis zu führende Inertgasmenge verringert. Bei Verwendung von Stickstoff als alleinigem inertem Verdünnungsgas kann bei der erfindungsgemäßen Verfahrensweise unter günstigen Umständen eine Kreisführung des Stickstoff sogar vollständig unterbleiben, da der in der Sauerstoffquelle Luft enthaltene Stickstoff in seiner Menge als inertes Verdünnungsgas ausreichend ist. Dies gilt auch dann, wenn das die letzte Reaktionszone des erfindungsgemäßen Verfahrens verlassende Produktgasgemisch unmittelbar einer heterogen katalysierten Acrolein-Partialoxidation zu Acrylsäure zugeführt und die Zielpunktabtrennung erst nach der Acrylsäurestufe durchgeführt wird.

Der vorstehend skizzierte Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist selbstredend um so ausgeprägter, je größer die Anzahl an angewandten Reaktionszonen ist, in die molekularer Sauerstoff oder ein molekularer Sauerstoff enthaltendes Gas zudosiert wird, d. h., je geringer der Anteil an molekularem Sauerstoff im Reaktionsgasgemisch innerhalb einer Reaktionszone gewählt wird. Aus Gründen der Zweckmäßigigkeit wird beim erfindungsgemäßen Verfahren die Anzahl an Reaktionszonen, in die molekularer Sauerstoff oder ein molekularer Sauerstoff enthaltendes Gas zudosiert wird in der Regel nicht mehr als drei betragen, vorzugsweise umfaßt das erfindungsgemäße Verfahren, einschließlich der ersten Reaktionszone, zwei Reaktionszonen. Mit Vorteil umfaßt das erfindungsgemäße Verfahren keine weitere Reaktionszone in die sowohl kein molekularer Sauerstoff als auch kein molekularer Sauerstoff enthaltendes Gas zudosiert

wird. Wird der molekulare Sauerstoff als Bestandteil eines Gasgemisches, z. B. in Form von Luft zudosiert, so bilden die übrigen Gasgemischbestandteile bezüglich des erfundungsgemäßen Verfahrens normalerweise Inertgase.

Als Inert- bzw. Verdünnungsgase können für das erfundungsgemäße Verfahren alle diejenigen verwendet werden, die aus dem Stand der Technik bekannt sind. Das sind z. B. N<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, gesättigte Kohlenwasserstoffe (insbesondere C<sub>1</sub>- bis C<sub>5</sub>-Alkane) und/oder Edelgase.

Die verschiedenen Reaktionszonen können im Rahmen des erfundungsgemäßen Verfahrens mit ein und demselben aber auch mit voneinander verschiedenen Katalysatoren beschickt sein. Erfundungsgemäß wesentlich ist lediglich, daß die Katalysatorbeschickung eine ausreichende Selektivität der Acroleinbildung gewährleistet. Dies ist bei zahlreichen Katalysatoren des Standes der Technik gegeben. Als solche Katalysatoren eignen sich z. B. diejenigen der DE-A 29 09 592, vor allem diejenigen aus dem Beispiel 1 der genannten Schrift. Alternativ dazu können aber auch die

Multimetalloxidkatalysatoren II bzw. II' der DE-A 197 53 817 eingesetzt werden. Dies trifft insbesondere auf die in diesen Schriften aufgeführten beispielhaften Ausführungsformen zu. Vor allem dann, wenn sie als Hohlzyindervollkatalysatoren wie in der EP-A 575 897 beschrieben gestaltet sind. Selbstverständlich kann auch der Bi, Mo und Fe enthaltende Multimetalloxidkatalysator ACF-2 der Fa. Nippon Shokubai eingesetzt werden. Die Katalysatorbeschickung einer einzelnen Reaktionszone kann aus einem einzelnen Katalysator, aus einem Gemisch von Katalysatoren oder aus einer Hintereinanderordnung verschiedener Katalysatoren bestehen. Die Reaktionstemperatur wird man in den Reaktionszonen des erfundungsgemäßen Verfahrens zweckmäßigerweise zu 300°C bis 450°C, vorzugsweise zu 320 bis 390°C wählen.

Selbstverständlich kann dabei die Reaktionstemperatur in allen Reaktionszonen einheitlich oder verschieden gestaltet werden. In der Regel ist es vorteilhaft, wenn die Reaktionstemperaturen in Richtung des zunehmenden Propenumsatzes innerhalb der Reaktionszone zunimmt.

Die erfundungsgemäß erforderlichen wenigstens zwei Reaktionszonen können als Wirbelbett und/oder als Festbett gestaltet werden. Ferner können sie erfundungsgemäß in einem einzigen Reaktor oder auch in hintereinandergeschalteten separaten Reaktoren realisiert werden. Vorzugsweise wird das erfundungsgemäße Verfahren in Vielkontaktrohr-Festbettreaktoren durchgeführt. Der in der US-A 4 203 906 beschriebene Zweizonen-Vielkontaktrohr-Festbettreaktor ist beispielsweise für eine Ausführung des erfundungsgemäßen Verfahrens in einem einzigen Rektor geeignet, wenn beim Übertritt des Reaktionsgases in die zweite Reaktionszone die Möglichkeit einer Zudosierung von molekularem Sauerstoff oder eines molekularen Sauerstoff enthaltenden Gases geschaffen wird. Dabei können in beiden Reaktionszonen das Reaktionsgasgemisch und das Wärmeaustauschmittel über die einzelne Reaktionszone betrachtet im Gleichstrom und/oder im Gegenstrom geführt werden. Dabei kann die Strömung des Wärmeaustauschmittels als reine Längsströmung, als Längsströmung mit überlagerter Querströmung oder auch als Radialströmung, wie es in der DE-A 22 01 528 beschrieben ist, gestaltet werden.

In der Regel wird man eine einzelne Reaktionszone innerhalb des erfundungsgemäßen Verfahrens jedoch als eigenen Vielkontaktrohr-Festbettreaktor gestalten. Letztere können beispielsweise so wie die in der EP-A 700 714 beschriebenen gestaltet sein und betrieben werden. Selbstverständlich ist aber auch die in der EP-A 700 714 beschriebene Fahrweise im Gegenstrom möglich. Erfundungsgemäß wesentlich ist, daß bei einer Realisierung der

einzelnen Reaktionszone als ein Vielkontaktrohr-Festbettreaktor im Unterschied zur in "Encyclopedia of Chemical Processing and Design, Marcel Dekker, Inc., Vol. 1, Abrasives to Acrylonitrile, 1976, pp 410 bis 412" nahegelegten Reaktor-Parallelschaltung eine Serien-(Hintereinander-)Schaltung von Reaktoren resultiert, was die Verschiedenheit der erfundungsgemäßen Verfahrensweise von der Verfahrensweise des Standes der Technik unterstreicht.

wird das erfundungsgemäße Verfahren als Zweizonenverfahren verwirklicht, ist es zweckmäßig, diesbezüglich zwei Vielkontaktrohr-Festbettreaktoren hintereinander zu schalten und beide in der in der EP-A 700 714 beschriebenen mänderförmigen Gleichformfahrweise zu betreiben.

Beispielsweise kann das der ersten Reaktionszone zugeführte Reaktionsgasausgangsgemisch ein Propen: Sauerstoff : im wesentlichen indifferenten Gase Volumen (NL)-Verhältnis von ( $> 1,0$  bis  $3,0$ ) :  $1$  : ( $10$  bis  $1,5$ ), vorzugsweise von ( $1,1$  bis  $2,0$ ) :  $1$  : ( $10$  bis  $1,5$ ), besonders bevorzugt von ( $1,2$  bis  $1,5$ ) :  $1$  : ( $10$  bis  $1,5$ ) aufweisen. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn das erfundungsgemäße Verfahren als Zweizonenverfahren gestaltet wird. Der Reaktionsdruck beträgt üblicherweise  $0,5$  bis  $5$  bar, vorzugsweise  $1$  bis  $3$  bar. Die Gesamtraumbelastung beträgt im Fall einer Vielkontaktrohr-Festbetausführung des erfundungsgemäßen Verfahrens häufig  $1500$  bis  $2500$  Nl/l/h.

Während beim erfundungsgemäßen Verfahren im der ersten Reaktionszone zugeführten Reaktionsgasausgangsgemisch das molare Verhältnis von Propen : molekularem Sauerstoff zwingend  $> 1$ , beträgt (in der Regel wird es  $\leq 3$  betragen), ist es erfundungsgemäß bevorzugt, die Zudosierung von molekularem Sauerstoff in die nachfolgenden Reaktionszonen so vorzunehmen, daß wenigstens im der letzten Reaktionszone zugeführten Reaktionsgasgemisch ein molares Verhältnis von molekularem Sauerstoff, Propen  $> 1$  besteht. Erfundungsgemäß ist es ferner günstig, wenn das molare Verhältnis von (Propen und Acrolein) : molekularem Sauerstoff im Reaktionsgasgemisch jeder Reaktionszone  $> 1$  beträgt.

Bevorzugt sind beim erfundungsgemäßen Verfahren im aus der letzten Reaktionszone austretenden Produktgasgemisch, bezogen auf das der Reaktionszone I zugeführte Propen, wenigstens  $95$  mol.-% des Propens mit einer Selektivität der Acroleinbildung von  $\geq 85$  mol.-% umgesetzt. Ferner wird man sowohl dem Reaktionsgasausgangsgemisch als auch den weiteren Reaktionszonen den benötigten molekularen Sauerstoff vorzugsweise in Form von Luft zusetzen.

Wird das erfundungsgemäße Verfahren als eine Hintereinanderschaltung von zwei Vielkontakt-Festbettreaktoren verwirklicht, kann das molare Verhältnis von Propen: Sauerstoff im Reaktionsgasausgangsgemisch beispielsweise ( $> 1,0$  bis  $3,0$ ) :  $1$ , häufig ( $1,1$  bis  $2,0$ ) :  $1$  und im dem zweiten Vielkontaktrohr-Festbettreaktor zugeführten Reaktionsgasgemisch, nach erfolgter Zudosierung von molekularem Sauerstoff, beispielsweise  $1$  : ( $\geq 1,0$  bis  $3,0$ ), häufig  $1$  : ( $1,5$  bis  $2,0$ ) betragen. Ferner wird dabei der Propenumsatz im ersten Vielkontaktrohr-Festbettreaktor zweckmäßig  $20$  bis  $60$  mol.-%, häufig  $40$  bis  $60$  mol.-%, bezogen auf das zugeführte Propen, betragen. Vorgenanntes gilt generell im Fall einer Zweizonenverwirklichung. Insbesondere bei der Zweizonenverwirklichung des erfundungsgemäßen Verfahrens ist es sinnvoll, den insgesamt benötigten molekularen Sauerstoff in Form von Luft und den in dieser enthaltenen Stickstoff als alleiniges Verdünnungsgas zuzusetzen. In diesem Fall kann normalerweise eine Kreisgasführung völlig entfallen bzw. auf eine Rückführung von nicht umgesetztem Propen beschränkt werden.

Selbstverständlich wird im Rahmen des erfundungsgemäßen Verfahrens kein reines Acrolein, sondern ein Gasge-

misch erhalten, von dem das Acrolein in an sich bekannter Weise abgetrennt werden kann (z. B. durch Absorption in wässriges Medium mit nachfolgender rektifizierter Auf trennung). Das so abgetrennte Acrolein kann als Zwischenprodukt zur Synthese verschiedener Endprodukte eingesetzt werden. Es kann aber auch in einer heterogen katalysierten Gasphasen-Partialoxidation von Acrolein mit molekularem Sauerstoff an im festen Aggregatzustand befindlichen Katalysatoren zur Herstellung von Acrylsäure eingesetzt werden.

- 5
  - 10
  - 15
  - 20
  - 25
- Bei einer solchen Weiterverwendung des Acroleins zur Herstellung von Acrylsäure in wenigstens einer weiteren gasphasenkatalytischen Oxidationszone werden die das Acrolein enthaltenden Reaktionsgase der letzten Propenoxidationszone normalerweise ohne Abtrennung von Nebenkomponenten in diese wenigstens eine weitere Oxidationszone überführt. Gegebenenfalls durchlaufen sie zuvor eine Zwischenkühlung.

Diese weitere heterogen katalysierte Gasphasen-Partialoxidation des Acroleins zu Acrylsäure kann prinzipiell in volliger Analogie zur erfundungsgemäßen Propen-Partialoxidation in mehreren hintereinandergeschalteten Reaktionszonen durchgeführt werden. Sie kann aber auch in an sich bekannter Weise in einer einzigen Reaktionszone oder in mehreren zueinander parallel geschalteten Reaktionszonen durchgeführt werden.

- 30
  - 35
  - 40
  - 45
  - 50
- Dabei werden die Reaktionszonen in zweckmäßiger Weise ebenfalls als separate Vielkontaktrohr-Festbettreaktoren realisiert, wie es z. B. in der EP-A 700 893 und dem darin zitierten Stand der Technik oder in der DE-A 44 31 949, der DE-A 44 42 346, der DE-A 197 36 105 oder der EP-A 731 082 beschrieben ist. Diesbezüglich als Katalysatoren geeignete Multimetallocide sind z. B. solche, die die Elemente Mo und V enthalten. Die Reaktionstemperatur in den Reaktionszonen wird zweckmäßigerweise zu  $200$  bis  $300^\circ\text{C}$ , vorzugsweise zu  $220$  bis  $290^\circ\text{C}$  gewählt.

Der Reaktionsdruck beträgt in den Reaktionszonen üblicherweise  $0,5$  bis  $5$  bar, vorzugsweise  $1$  bis  $3$  bar. Die Gesamtraumbelastung der Vielkontaktrohr-Festbettreaktoren beträgt in der Regel  $1000$  bis  $2500$  Nl/l/h. Als Katalysatoren eignen sich für die Acrolein-Partialoxidation zu Acrylsäure z. B. diejenigen der allgemeinen Formel I bzw. I' aus der DE-A 44 42 346.

- 45
  - 50
- Alternativ dazu können aber auch die Multimetallocidkatalysatoren der DE-A 197 36 105, insbesondere die in der vorgenannten Schrift genannten Ausführungsbeispiele, eingesetzt werden. Selbstverständlich kann auch der Bi, Mo und Fe umfassende Multimetallocidkatalysator ACS-4 der Fa. Nippon Shokubai in der Acroleinoxidationsstufe eingesetzt werden. Im Fall einer Hintereinanderschaltung der Reaktionszonen zur Partialoxidation von Acrolein gelten im übrigen die Ausführungen zur erfundungsmäßigen Propen-Partialoxidation in entsprechender Weise.

Im Fall einer Parallelschaltung der Reaktionszonen oder im Fall der Beschränkung auf eine einzige Reaktionszone wird in der Regel bei einem Acrolein Sauerstoff : Wasserdampf : sonstige im wesentlichen indifferenten Gase Volumen (NL)-Verhältnis von  $1$  : ( $0,90$  bis  $3$ ) : ( $> 0$  bis  $20$ ) : ( $3$  bis  $30$ ), vorzugsweise von  $1$  : ( $0,90$  bis  $3$ ) : ( $0,5$  bis  $10$ ) : ( $7$  bis  $18$ ) im Reaktionsgaseingangsgemisch gearbeitet. Zum Erreichen der gewünschten Verhältnisse ist es üblicherweise erforderlich, dem Acrolein enthaltenden Produktgasgemisch aus der letzten Propenoxidationszone vor seinem Einleiten in die wenigstens eine Acroleinoxidationszone zusätzlich molekularen Sauerstoff zuzufügen. Dies kann in Form von Luft, in Form von an Stickstoff entreicherter Luft oder auch in Gestalt von reinem Sauerstoff erfolgen. Selbstverständlich können an dieser Stelle nach Belieben zusätzliche, im wesentlichen als indifferent bekannte Verdünnungsgase

zugesetzt werden.

Das die letzte Acroleinoxidationszone verlassende Gasgemisch besteht selbsttredend nicht aus reiner Acrylsäure, sondern aus einem letztere enthaltenden Gasgemisch, aus welchem Acrylsäure in an sich bekannter Weise abgetrennt werden kann.

Die verschiedenen bekannten Varianten der Acrylsäure-abtrennung sind z. B. in der DE-A 196 00 955 zusammenfassend dargestellt. In entsprechender Weise könnte auch das Acrolein aus dem die letzte Propenoxidationszone verlassenden Reaktionsgasgemisch abgetrennt werden. Gemeinsames Merkmal der Trennverfahren ist, daß das gewünschte Produkt entweder durch Absorption mit einem Lösungsmittel (vgl. auch DE-43 08 087) oder durch Absorption mit Wasser und/oder durch partielle Kondensation aus dem Produktgasgemisch abgetrennt wird. Das dabei resultierende Absorbat bzw. Kondensat wird anschließend destillativ (gegebenenfalls unter Zusatz eines azeotropen Schleppmittels) und/oder kristallisiert aufgearbeitet und so im wesentlichen reine Acrylsäure bzw. reines Acrolein gewonnen. Die Trennlinie wird dabei im wesentlichen in allen Fällen so gezogen, daß ein im wesentlichen an Acrylsäure und/oder Acrolein freier Restgasstrom entsteht, dessen Hauptbestandteil die indifferenten Verdünnungsgase sind und der teilweise oder vollständig via Kreisgasführung als inertes Verdünnungsgas wiederverwendet werden kann.

Der Vorzug des erfundungsgemäßen Verfahrens besteht jedoch darin, daß es die Kreisgasmengen des verwendeten inerten Verdünnungsgases minimiert. Erfundungsgemäß von besonderer Bedeutung ist, daß dies ohne Minderung der Raum-Zeit-Ausbeute möglich ist. Dabei macht sich das erfundungsgemäße Verfahren auch zu Nutze, daß als ein Nebenprodukt der relevanten katalytischen Gasphasenoxidation  $H_2O$  gebildet wird, das längs des Reaktionspfades als zusätzliches inertes Verdünnungsgas fungiert.

Abschließend sei festgehalten, das das erfundungsgemäße Verfahren selbsttredend in völlig entsprechender Weise anwendbar ist auf die heterogen katalysierte Gasphasen-Partialoxidation von iso-Buttersäure, tert.-Butanol, iso-Buten, iso-Butyraldehyd und/oder dem Methylether des tert.-Butanols zu Methacrolein und/oder Methacrylsäure.

### Beispiele

Herstellung von Acrolein und Acrylsäure durch heterogen katalysierte Gasphasen-Partialoxidation von Propen mit molekularem Sauerstoff an im festen Aggregatzustand befindlichen Katalysatoren (im Rahmen der nachfolgend angegebenen Analytik wird der geringe in Luft enthaltene Anteil an Edelgasen dem Stickstoffanteil der Luft zugerechnet)

#### A) Erfundungsgemäße Hintereinanderschaltung

14,0 mol/h technisches Propen (das ist ein Gemisch aus Propen und Propan, mit einem Propangehalt von 4,3 Vol-%) und 52,4 mol/h Luft werden zu 66,4 mol/h Reaktionsgasausgangsgemisch der Zusammensetzung

20,19 Vol.-% Propen,  
60,96 Vol.-%  $N_2$ ,  
16,15 Vol.-%  $O_2$ ,  
1,77 Vol.-%  $H_2O$ ,  
0,03 Vol.-%  $CO_2$  und  
0,9 Vol.-% andere Komponenten

vereinigt, auf einen Druck von 1,90 bar verdichtet und auf eine Temperatur von 200°C erwärmt. Mit vorgenanntem Reaktionsgasausgangsgemisch wird als erste Propenoxidationszone ein erstes Reaktionsrohr (V2A Stahl; Länge 3,80 m; 2,0 mm Wandstärke; 2,6 cm Innendurchmesser) be-

schickt, das auf seiner gesamten Länge auf eine Temperatur von 340°C salzbadegekühlt wird. In Strömungsrichtung ist das Reaktionsrohr auf einer Länge von 50 cm mit einer Vorschüttung aus Steatit-Kugeln (Durchmesser: 4–5 mm) beschickt.

Auf einer Kontaktrohrlänge von 3,00 m schließt sich eine Schüttung des Multimetallocxidkatalysators gemäß Beispiel 1, 3./Multimetallocxid II aus der DE-A 197 53 817 an. Das das erste Reaktionsrohr in einer Menge von 66,5 mol/h verlassende Produktgasgemisch wird zur Vermeidung von unerwünschten Nachverbrennungen indirekt unmittelbar auf 200°C abgekühlt und weist nachfolgende Zusammensetzung auf:

10,07 Vol.-% Propen,  
9,11 Vol.-% Acrolein,  
15 0,50 Vol.-% Acrylsäure,  
60,79 Vol.-%  $N_2$ ,  
4,50 Vol.-%  $O_2$ ,  
12,74 Vol.-%  $H_2O$ ,  
0,60 Vol.-%  $CO$ ,  
20 0,78 Vol.-%  $CO_2$  und  
0,91 Vol.-% andere Komponenten.

Ihm werden 36,3 mol/h Luft zugemischt und mit den dabei entstehenden 102,8 mol/h Reaktionsgasgemisch der Zusammensetzung

25 6,51 Vol.-% Propen,  
5,89 Vol.-% Acrolein,  
0,33 Vol.-% Acrylsäure,  
66,61 Vol.-%  $N_2$ ,  
10,14 Vol.-%  $O_2$ ,  
30 9,03 Vol.-%  $H_2O$ ,  
0,39 Vol.-%  $CO$ ,  
0,52 Vol.-%  $CO_2$  und  
0,58 Vol.-% andere Komponenten,

wird bei einem Eingangsdruck von 1,75 bar und einer Eintrittstemperatur von 200°C als zweite Propenoxidationszone ein zweites Reaktionsrohr (V2A Stahl, Länge 3,80 m; 2,0 mm Wandstärke; 2,6 cm Innendurchmesser) beschickt, das auf seiner gesamten Länge auf eine Temperatur von 350°C salzbadegekühlt wird. In Strömungsrichtung ist das 35 zweite Reaktionsrohr auf einer Länge von 50 cm mit einer Vorschüttung aus Steatit-Kugeln (Durchmesser: 4–5 mm) beschickt. Auf einer Kontaktrohrlänge von 3,00 m schließt sich eine Schüttung des Multimetallocxidkatalysators gemäß Beispiel 1, 3./Multimetallocxid II aus der DE-A 197 53 817 an. Das das zweite Reaktionsrohr in einer Menge von 103,0 mol/h verlassende Produktgasgemisch wird zur Vermeidung von unerwünschten Nachverbrennungen indirekt unmittelbar auf 20000 abgekühlt und weist nachfolgende Zusammensetzung auf:

45 0,33 Vol.-% Propen,  
11,47 Vol.-% Acrolein,  
0,63 Vol.-% Acrylsäure,  
66,49 Vol.-%  $N_2$ ,  
3,0 Vol.-%  $O_2$ ,  
55 15,75 Vol.-%  $H_2O$ ,  
0,76 Vol.-%  $CO$ ,  
0,98 Vol.-%  $CO_2$  und  
0,59 Vol.-% andere Komponenten.

Ihm werden 40,0 mol/h Luft zugemischt, so daß 60 143,0 mol/h eines Reaktionsgasgemischs der nachfolgenden Zusammensetzung entstehen:

0,23 Vol.-% Propen,  
8,27 Vol.-% Acrolein,  
0,46 Vol.-% Acrylsäure,  
65 69,51 Vol.-%  $N_2$ ,  
7,88 Vol.-%  $O_2$ ,  
11,97 Vol.-%  $H_2O$ ,  
0,55 Vol.-%  $CO$ ,

0,71 Vol.-% CO<sub>2</sub> und  
0,42 Vol.-% andere Komponenten.

Das vorgenannte Reaktionsgasgemisch wird in zwei gleich große Teilströme aufgeteilt, die zur Beschickung von zwei als Acroleinoxidationszonen parallel geschalteten Reaktionsrohren (Eingangsdruck = 1,45 bar, Eintrittstemperatur = 200°C) verwendet werden. Diese Reaktionsrohre (V2A Stahl; Länge: 3,80 m, 2,0 mm Wandstärke; 2,6 cm Innendurchmesser) sind in Strömungsrichtung jeweils zunächst auf einer Länge von 50 cm mit einer Vorschüttung aus Steatit-Kugeln (Durchmesser: 4–5 mm) beschickt. Auf einer Kontaktrohrlänge von 2,70 m schließt sich eine Schüttung des Multimetallocidkatalysators gemäß Beispiel b, S1 der DE-A 44 42 346 an. Die Reaktionsrohre werden auf ihrer gesamten Länge mit einem Salzbad auf 27000 gehalten. Der Ausgangsdruck der Reaktionsrohre beträgt 1,35 bar. Das die beiden parallel geschalteten Reaktionsrohre verlassende Produktgasgemisch wird zu 137,6 mol/h eines Gesamtproduktgasgemisches der nachfolgenden Zusammensetzung vereinigt:

0,24 Vol.-% Propen,  
0,04 Vol.-% Acrolein,  
8,55 Vol.-% Acrylsäure,  
72,24 Vol.-% N<sub>2</sub>,  
3,15 Vol.-% O<sub>2</sub>,  
12,87 Vol.-% H<sub>2</sub>O,  
0,83 Vol.-% CO,  
1,38 Vol.-% CO<sub>2</sub> und  
0,7 Vol.-% andere Komponenten.

Das die Acroleinoxidationsstufe verlassende heiße Gesamtproduktgasgemisch wird in einem Venturiwäscher (Quenchapparat) durch direkten Kontakt mit durch im Bereich des engsten Querschnitts des Venturi-Rohres angebrachte Schlitze einzudüsende Quenchflüssigkeit (140–150 W) aus 57,4 Gew.-% Diphenylether, 20,7 Gew.-% Diphenyl und 20 Gew.-% o-Dimethylphthalat auf eine Temperatur von ca. 160°C abgekühlt. Anschließend wird in einem nachgeschalteten Tropfenabscheider (Vorlagebehälter mit oben weggeföhrttem Gasrohr) der tropfenförmig flüssig gebliebene Anteil der Quenchflüssigkeit von der aus Reaktionsgas und verdampfter Quenchflüssigkeit bestehenden Gasphase abgetrennt und in einem Kreislauf I zum Venturiwäscher rückgeführt. Ein Teilstrom der rückgeföhrt Quenchflüssigkeit wird dabei einer Lösungsmitteldestillation unterzogen, wobei die Quenchflüssigkeit überdestilliert wird und schwersiedende Nebenkomponente, die verbrannt werden, zurückbleiben. Die überdestillierte Quenchflüssigkeit wird dem Ablauf der nachfolgend beschriebenen Absorptionskolonne zugeführt.

Die eine Temperatur von ca. 160 W aufweisende Gasphase wird in den unteren Teil einer Füllkörperabsorptionskolonne geführt (3 m hoch; Doppelmantel aus Glas; Innendurchmesser 50 mm; Füllkörperzonen der Längen (von unten nach oben) 90 cm, 90 cm und 50 cm; die Füllkörperzonen sind von unten nach oben wie folgt thermostasiert: 90°C, 60°C, 20°C; die vorletzte und die letzte Füllkörperzone sind durch einen Kaminboden getrennt; die Füllkörper sind Metallwendeln aus Edelstahl mit einem Wendeldurchmesser von 5 mm und einer Wendellänge von 5 mm; unmittelbar oberhalb der mittleren Füllkörperzone wird das Absorptionsmittel zugeführt) und dem Gegenstrom von 4900 g/h der gleichfalls aus 57,4 Gew.-% Diphenylether, 20,7 Gew.-% Diphenyl und 20 Gew.-% o-Dimethylphthalat zusammengesetzten, mit einer Temperatur von 50°C aufgegebenen Absorptionsmittel ausgesetzt. Der Ablauf der Absorptionskolonne, der neben Acrylsäure auch leichtsiedende Nebenprodukte wie z. B. Acrolein und Essigsäure absorbiert enthält, wird in einem Wärmetauscher indirekt auf

100°C erwärmt und auf den Kopf einer Desorptionskolonne gegeben, die ebenfalls als Füllkörperkolonne einer Länge von 2 m ausgeführt ist (Doppelmantel aus Glas; 50 mm Innendurchmesser; Füllkörper: Edelstahlwendeln mit einem 5 Wendeldurchmesser von 5 mm und einer Wendellänge von 5 mm; eine Füllkörperzone der Länge 1 m; thermostasiert auf 120°C). In der Desorptionskolonne werden die im Vergleich zur Acrylsäure leichtsiedenden Komponenten wie Acrolein und Essigsäure durch Strichen mit die Absorptionskolonne verlassendem Restgas (22,8 mol/h Restgas; Gegenstrom; Zuführtemperatur 120°C) weitgehend aus dem Acrylsäure/Absorptionsmittel-Gemisch entfernt. Das die Desorptionskolonne verlassende beladene Stripppgas wird rezirkuliert und mit dem heißen Reaktionsgas der Acroleinoxidationsstufe vor dessen Eintritt in den Venturiwäscher vereinigt.

Das in der Absorptionskolonne die zweite Füllkörperzone nach oben verlassende nicht absorbierte Gasgemisch wird in der dritten Füllkörperzone weiter abgekühlt, um den leicht 20 kondensierbaren Teil der darin enthaltenen Nebenkomponenten, z. B. Wasser und Essigsäure, durch Kondensation abzutrennen. Dieses Kondensat wird Sauerwasser genannt. Zur Erhöhung der Trennwirkung wird ein Teil des Sauerwassers oberhalb der dritten Füllkörperzone der Absorptionskolonne mit einer Temperatur von 20°C in die Absorptionskolonne rückgeführt. Die Entnahme des Sauerwassers erfolgt unterhalb der obersten Füllkörperzone vom dort angebrachten Kaminboden. Das Rücklaufverhältnis beträgt 25 200. Die kontinuierlich zu entnehmende Sauerwassermenge beträgt 15,6 mol/h. Sie enthält neben 90,3 Gew.-% Wasser noch 2,60 Gew.-% Acrylsäure. Diese kann bei Bedarf wie in der DE-A 196 00 955 beschrieben rückgewonnen werden. Das die Absorptionskolonne letztlich verlassende Restgas wird teilweise zum Strippen verwendet und bildet ansonsten 30 Abgas.

Die Sumpfflüssigkeit der Desorptionskolonne wird auf dem 8ten Boden von unten einer 57 Dual-Flow-Böden enthaltenden Bodenkolonne zugeführt (Innendurchmesser: 50 mm; Länge: 3,8 m; Kopfdruck: 100 mbar; Sumpfdruck: 40 280 mbar; Sumpftemperatur: 195°C; auf dem 9ten Boden ist ein Druckverlustwiderstand angebracht;) und in selbiger rektifiziert. Vom 48ten Boden von unten werden je Stunde 11,7 mol/h einer Roh-Acrylsäure via Seitenabzug entnommen. Die Reinheit der Roh-Acrylsäure ist 99,5 Gew.-%. Am 45 Kopf der Rektifikationskolonne wird nach einer Partialkondensation ein an Leichtsiedern angereicherter, Acrylsäure enthaltender, Gasstrom abgezogen, der nach seiner vollständigen Kondensation in einer Kühlfall (32 g/h) oberhalb der untersten Füllkörperzone in die Absorptionskolonne rückgeführt wird. Aus dem Sumpf der Rektifikationskolonne wird das an Leichtsiedern freie und an Acrylsäure nahezu freie Absorptionsmittel abgezogen und oberhalb der zweiten Füllkörperzone (von unten betrachtet) in die Absorptionskolonne rückgeführt. Dem Rücklauf am Kopf der Rektifikationskolonne wird Phenothiazin als Polymerisationsinhibitor zugesetzt und zwar in solchen Mengen, daß der Seitenabzug 55 300 ppm Phenothiazin enthält (eine schematische Darstellung des Aufarbeitungsverfahrens des Reaktionsgases der Acroleinoxidationsstufe zeigt die DE-A 196 00 955; darüber hinaus ist die Aufarbeitungsweise auch in der DE-A 43 08 087 dargestellt). Die Zusammensetzung des die Absorptionskolonne verlassenden Restgases ist 60 0,30 Vol.-% Propen,  
0,02 Vol.-% Acrolein,  
65 0 Vol.-% Acrylsäure,  
90,08 Vol.-% N<sub>2</sub>,  
3,93 Vol.-% O<sub>2</sub>,  
2,36 Vol.-% H<sub>2</sub>O,

1,03 Vol.-% CO,  
1,72 Vol.-% CO<sub>2</sub> und  
0,557 Vol.-% andere Komponenten.

Die Menge des Restgasstromes beträgt 110,3 mol/h.

Wie die dieser Anmeldung beigeigefügte Figur ausweist, befindet sich die Gasphasen-Partial-Oxidation von Anfang an sicher außerhalb des Explosionsbereichs (die Figur zeigt im Stickstoff (N<sub>2</sub>)-Propen(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)-Sauerstoff(O<sub>2</sub>)-Dreiecksdiagramm unter der Randbedingung 1800C, 1 bar die Trennlinie von "im Explosionsbereich" [Θ] und "außerhalb des Explosionsbereich" [Θ̄]. Eine Kreisgasführung kann vollständig unterbleiben.

### B) Klassische Parallelschaltung

14,0 mol/h technisches Propen, 107,3 mol/h Luft und 140,5 mol/h Kreisgas der Zusammensetzung  
0,28 Vol.-% Propen,  
0,02 Vol.-% Acrolein,  
0 Vol.-% Acrylsäure,  
90,45 Vol.-% N<sub>2</sub>,  
3,50 Vol.-% O<sub>2</sub>,  
2,36 Vol.-% H<sub>2</sub>O,  
1,06 Vol.-% CO,  
1,77 Vol.-% CO<sub>2</sub> und  
0,56 Vol.-% andere Komponenten,  
werden zu 261,8 mol/h Reaktionsgasausgangsgemisch der Zusammensetzung  
5,26 Vol.-% Propen,  
0,01 Vol.-% Acrolein,  
0 Vol.-% Acrylsäure,  
80,21 Vol.-% N<sub>2</sub>,  
10,27 Vol.-% O<sub>2</sub>,  
2,19 Vol.-% H<sub>2</sub>O,  
0,57 Vol.-% CO,  
0,96 Vol.-% CO<sub>2</sub> und  
0,53 Vol.-% andere Komponenten,  
vereinigt, auf einen Druck von 1,90 bar verdichtet und auf eine Temperatur von 200 W erwärmt.

Das vorgenannte Reaktionsgasmisch wird in zwei gleich große Teilströme aufgeteilt, die zur Beschickung von zwei als Propenoxidationszonen parallel geschalteten Reaktionsröhren (V2A Stahl; Länge 3,80 m; 2,0 mm Wandstärke; 2,6 cm Innendurchmesser) verwendet werden. Diese Reaktionsröhre sind jeweils wie die Propenoxidationsröhre in Beispiel A) auf einer Länge von 50 cm mit einer Vorschüttung aus Steatit-Kugeln (Durchmesser: 4–5 mm) beschickt. Auf einer Kontaktrohrlänge von 3,00 m schließt sich eine Schüttung des Multimetalloxidkatalysators gemäß Beispiel 1, 3./Multimetalloxid II aus der DE-A 197 53 817 an. Beide Reaktionsröhre sind auf ihrer gesamten Länge auf eine Temperatur von 350°C salzbadgekühlt. Die die Reaktionsröhre verlassenden Produktgasströme werden zu einem Gesamtproduktgasstrom von 262,1 mol/h der nachfolgenden Zusammensetzung vereinigt:

0,26 Vol.-% Propen,  
4,52 Vol.-% Acrolein,  
0,25 Vol.-% Acrylsäure,  
80,10 Vol.-% N<sub>2</sub>,  
4,5 Vol.-% O<sub>2</sub>,  
7,62 Vol.-% H<sub>2</sub>O,  
0,87 Vol.-% CO,  
1,34 Vol.-% CO<sub>2</sub> und  
0,54 Vol.-% andere Komponenten.

Dem Gesamtproduktgasstrom werden 18,8 mol/h Luft zugemischt, so daß 280,9 mol/h eines Reaktionsgassgemisches der nachfolgenden Zusammensetzung entstehen:  
0,25 Vol.-% Propen,

4,22 Vol.-% Acrolein,  
0,23 Vol.-% Acrylsäure,  
79,91 Vol.-% N<sub>2</sub>,  
5,57 Vol.-% O<sub>2</sub>,  
7,26 Vol.-% H<sub>2</sub>O,  
0,81 Vol.-% CO,  
1,25 Vol.-% CO<sub>2</sub> und 0,5 Vol.-% andere Komponente.

Dieses Reaktionsgasmisch wird in zwei gleich große Teilströme aufgeteilt, die mit einem Eingangsdruck von 1,55 bar und einer Eingangstemperatur von 200°C zur Beschickung von zwei als Acroleinoxidationszonen parallel geschalteten Reaktionsröhren (V2A Stahl; Länge: 3,80 m; 2,0 mm Wandstärke; 2,6 cm Innendurchmesser) verwendet werden. Diese Reaktionsröhre sind jeweils wie die Acroleinoxidationsröhre in Beispiel A) auf einer Länge von 50 cm mit einer Vorschüttung aus Steatit-Kugeln (Durchmesser: 4–5 mm) beschickt. Auf einer Kontaktrohrlänge von 3,00 m schließt sich eine Schüttung des Multimetalloxidkatalysators gemäß Beispiel b, S1 der DE-A 44 42 346

- 10 an. Beide Reaktionsröhre sind auf ihrer gesamten Länge auf eine Temperatur von 270°C salzbadgekühlt. Die die Reaktionsröhre verlassenden Produktgasströme werden zur Vermeidung von unerwünschter Nachverbrennung indirekt unmittelbar auf 200°C abgekühlt und zu einem Gesamtproduktgasstrom von 275,4 mol/h nachfolgender Zusammensetzung vereinigt:
- 15 0,25 Vol.-% Propen,  
0,02 Vol.-% Acrolein,  
4,29 Vol.-% Acrylsäure,
- 20 30 81,49 Vol.-% N<sub>2</sub>,  
3,15 Vol.-% O<sub>2</sub>,  
7,62 Vol.-% H<sub>2</sub>O,  
0,95 Vol.-% CO,  
1,59 Vol.-% CO<sub>2</sub> und
- 25 35 0,64 Vol.-% andere Komponenten.

Der die Acroleinoxidationsstufe verlassende heiße Gesamtproduktgasstrom wird in entsprechender Weise wie in Beispiel A) aufgearbeitet. Dabei fallen an:

- 30 15,8 mol/h Sauerwasser, enthaltend 82,8 Gew.-% Wasser und
- 35 2,60 Gew.-% Acrylsäure und  
11,7 mol/h 99,5 gew.-%ige Roh-Acrylsäure.  
140,5 mol/h Restgas werden in die Propenoxidation rückgeführt,
- 40 45 107,7 mol/h Restgas werden der Verbrennung zugeführt.  
Die Raum-Zeit-Ausbeute an Roh-Acrylsäure bei der klassischen Parallelschaltung entspricht derjenigen im erfindungsgemäßen Beispiel A). Im Unterschied zur erfindungsgemäßen Verfahrensweise erfordert die klassische Parallelschaltung jedoch die Rückführung von 140,5 mol/h Kreisgas, um die Gasphasen-Partialoxidation von Anfang an sicher außerhalb des Explosionsbereichs zu betreiben.

### Patentansprüche

- 55 1. Verfahren zur Herstellung von Acrolein durch heterogen katalysierte Gasphasen-Partialoxidation von Propen mit molekularem Sauerstoff an im festen Aggregatzustand befindlichen Katalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Reaktionsgasausgangsgemisch, das Propen und molekularen Sauerstoff in einem molaren Verhältnis C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> : O<sub>2</sub> > 1 enthält, bei erhöhter Temperatur zunächst durch eine erste mit einer ersten im festen Aggregatzustand befindlichen Katalysatorbeschickung I ausgestattete Reaktionszone I leitet und dabei eine Teilmenge des im Reaktionsgasausgangsgemisch enthaltenen Propen zu Acrolein oxidiert und anschließend zur Vervollständigung der Partialoxi-

dation des Propens zu Acrolein das aus der Reaktionszone I austretende Produktgasgemisch I bei erhöhter Temperatur durch wenigstens eine weitere eine feste Katalysatorbeschickung aufweisende Reaktionszone leitet und dabei in wenigstens einer der wenigstens einen weiteren Reaktionszonen das im Reaktionsgasgemisch vorliegende molare Verhältnis von molekularem Sauerstoff zu Propen durch Zudosieren von molekularem Sauerstoff und/oder von einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas erhöht, mit der Maßgabe, daß im aus der letzten Reaktionszone austretenden Produktgasgemisch, bezogen auf das der Reaktionszone I zugeführte Propen, wenigstens 90 mol.-% des Propens mit einer Selektivität der Acroleinbildung von  $\geq 80$  mol.-% umgesetzt sind. 5

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß im aus der letzten Reaktionszone austretenden Produktgasgemisch, bezogen auf das der Reaktionszone I zugeführte Propen, wenigstens 95 mol.-% des Propens mit einer Selektivität der Acroleinbildung von  $\geq 85$  mol.-% umgesetzt sind. 15

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Reaktionsgasausgangsgemisch das Propen und molekularen Sauerstoff in einem molaren Verhältnis  $C_3H_6 : O_2 \geq 1,1$  und  $\leq 3$  beträgt. 25

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Gesamtzahl der Reaktionszonen zwei beträgt. 25

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Propenumsetz in der ersten Reaktionszone, bezogen auf das zugeführte Propen, 20 bis 60 mol.-% 30

beträgt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die im Verlauf des Verfahrens insgesamt benötigte Menge an molekularem Sauerstoff als Bestandteil von Luft zugeführt wird. 35

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens im der letzten Reaktionszone zugeführten Reaktionsgasgemisch ein molares Verhältnis von molekularem Sauerstoff. Propen  $> 1$  vorliegt. 40

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es kontinuierlich durchgeführt wird, ohne daß ein Bestandteil des Reaktionsgasgemisches im Kreis geführt wird. 45

9. Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure aus Propen, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8 umfaßt.

10. Vorrichtung, umfassend eine Hintereinanderschaltung von wenigstens zwei Vielkontaktrohr-Festbettreaktoren, die mit Katalysatoren beschickt sind, die sich für eine Gasphasenoxidation von Propen zu Acrolein eignen. 50

11. Vorrichtung, umfassend eine Hintereinschaltung von zunächst zwei hintereinandergeschalteten Vielkontaktrohr-Festbettreaktoren, die mit Katalysatoren beschickt sind, die sich für eine Gasphasenoxidation von Propen zu Acrolein eignen, und dann zwei parallel geschalteten Vielkontaktrohr-Festbettreaktoren, die mit Katalysatoren beschickt sind, die sich für eine Gasphasenoxidation von Acrolein zu Acrylsäure eignen. 55

60

---

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

Fig.

